

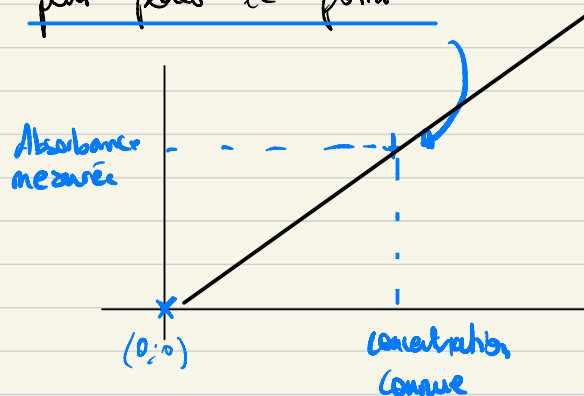
Spectrophotométrie

Le but est de déterminer la concentration en espèce chimique d'une solution inconnue.

- étalonner avec de l'eau distillée (faire le 0)
cela permet de calibrer l'appareil et donne tout le spectre possible pour pouvoir déterminer l'absorbance.

- On choisit un volume et une concentration pour une solution de la même espèce chimique, on mesure son absorbance.

On a donc la concentration et l'absorbance de la solution, on peut placer le point



loi de Beer LAMBERT

$$A = K \times C$$

proportionnel.

- on peut maintenant mesurer l'absorbance de notre solution inconnue et trouver sa concentration graphiquement.

THEME 1 : CONSTITUTION ET TRANSFORMATION DE LA MATIERE

Chapitre 2 : Dosage spectrophotométrique

A. COULEUR D'UNE ESPECE EN SOLUTION

1. Spectre de la lumière blanche

Le spectre de la lumière blanche est obtenu en décomposant cette lumière à l'aide d'un prisme ou d'un réseau.

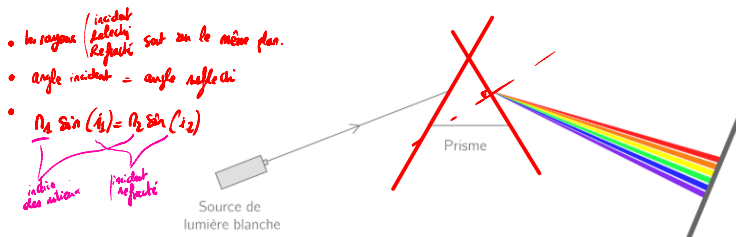


Figure 1 : Décomposition de la lumière blanche par un prisme

C'est un spectre continu qui contient toutes les radiations de la lumière visible de **longueurs d'onde** λ comprises entre 400 nm et 800 nm.

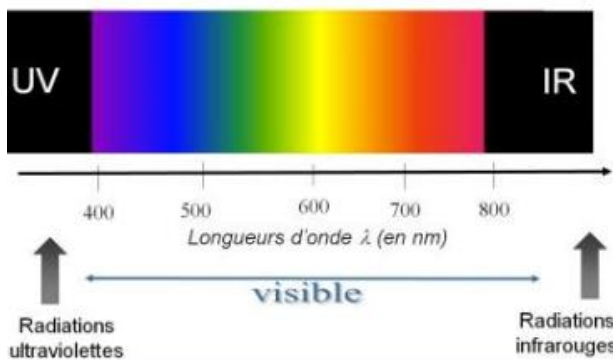


Figure 2 : spectre de la lumière blanche

A chaque gamme de **longueur d'onde** est associée une **couleur** (voir figure 3)

Longueur d'onde (en nm)	Perception
400-440	Violet
440-510	Bleu
510-570	Vert
570-590	Jaune
590-610	Orange
610-750	Rouge

Figure 3 : couleur et longueur d'onde

2. Spectre d'absorption d'une solution colorée

Quand la lumière blanche traverse une **solution colorée**, certaines bandes de **radiations** sont **absorbées** par la solution et disparaissent du spectre observé sur l'écran.

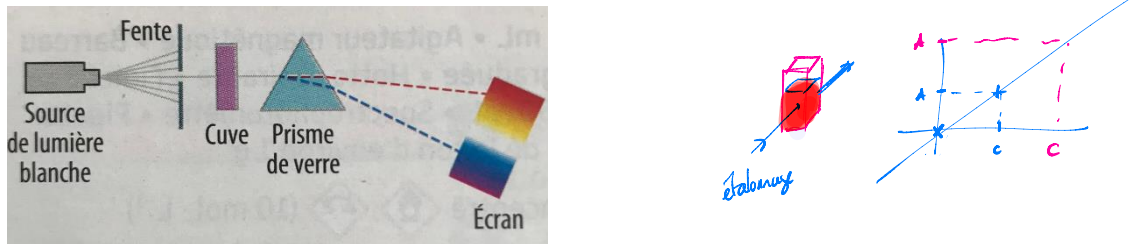


Figure 4 : Spectre de bande d'absorption

Le **spectre** ainsi obtenu s'appelle un **spectre de bande d'absorption**. La gamme de longueurs d'onde manquante dépend de la nature de la solution étudiée.

La capacité d'une solution colorée à absorber une partie de la lumière qui la traverse est caractérisée par l'absorbance A , grandeur sans unité, qui se mesure à l'aide d'un spectrophotomètre.

On peut mesurer l'absorbance d'une solution pour différentes longueurs d'ondes. On obtient alors le graphique qui représente l'absorbance A en fonction de la longueur d'onde λ . Ce graphique s'appelle le spectre d'absorption de la solution colorée étudiée. Voici un exemple du spectre d'absorption d'une solution contenant du permanganate de potassium :

Courbe d'absorbance d'une solution de permanganate de potassium de concentration 0,5 mmol/L

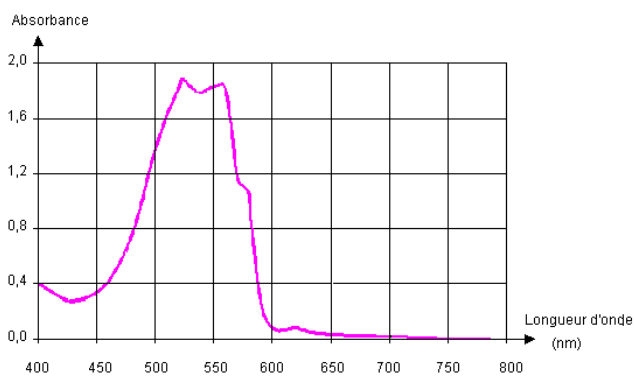


Figure 5

Figure 5 : Spectre d'absorption du KMnO_4 (permanganate de potassium)

Le principe de fonctionnement d'un spectrophotomètre repose sur la comparaison de l'intensité lumineuse de référence I_0 entrant dans la solution et de l'intensité lumineuse sortante que l'on peut noter I . Alors, plus la solution est **colorée**, plus la valeur de l'intensité lumineuse I **diminue**, plus l'**absorbance A augmente**.

La partie de la courbe de forte absorbance correspond à la zone de radiations manquantes sur le spectre de la solution colorée.

3. Couleur d'une solution colorée

Une solution est incolore si elle n'absorbe aucune radiation de lumière visible.

Une solution est colorée si elle absorbe certaines radiations de la lumière visible.

La couleur d'une solution est la synthèse des couleurs des radiations transmises et peut être prévue à l'aide du cercle chromatique (figure 6). Celle-ci correspond à la couleur complémentaire de la couleur des radiations absorbées, située à l'opposé dans le cercle.

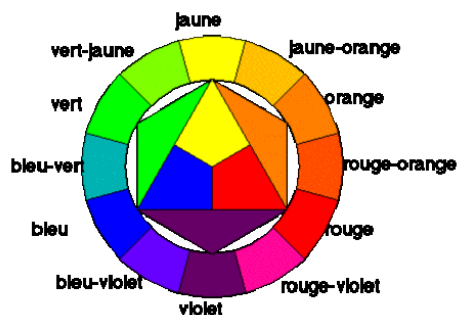


Figure 6 : Cercle chromatique

B. LOI DE BEER-LAMBERT

Pour une longueur d'onde fixée, l'absorbance A est proportionnelle à la concentration d'espèce chimique colorée C . L'absorbance dépend également de la taille de la cuve dans laquelle se trouve la solution colorée. Par ailleurs, l'absorbance dépend également de la nature de l'espèce chimique colorée. De ces considérations, on établit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \epsilon \times l \times C$$

- A est l'absorbance de la solution sans unité.
- ϵ est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce chimique étudiée en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$.
- C est la concentration molaire de l'espèce chimique qui colore la solution en $mol \cdot L^{-1}$.

C. DOSAGE SPECTROPHOTOMETRIQUE

Si une solution est colorée, il est possible de déterminer la concentration molaire de l'espèce chimique donnant la couleur à la solution en réalisant un dosage par étalonnage. Celui-ci repose sur la proportionnalité entre l'absorbance A et la concentration molaire C de l'espèce chimique colorante.

Pour un dosage par étalonnage, le seul paramètre qui varie est la concentration molaire C de l'espèce chimique colorante. Alors la relation de Beer-Lambert peut être simplifiée :

$$A = k \times C$$

- C est la concentration molaire en $mol \cdot L^{-1}$
- k est la constante de proportionnalité en $L \cdot mol^{-1}$
- A est l'absorbance sans unité.

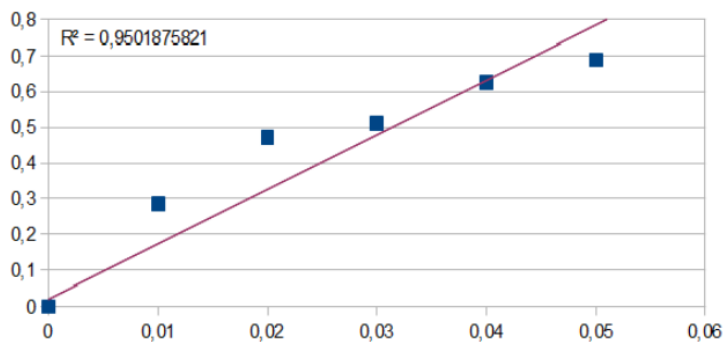
La relation de proportionnalité entre A et la concentration molaire C n'est vérifiée que pour des solutions dont la concentration est faible, alors les absorbances restent inférieures à 1,5.

Voici les étapes du dosage par étalonnage :

- 1- Choisir la longueur d'onde maximale sur le spectre d'absorption (figure 5) et introduire cette valeur dans le spectrophotomètre.
- 2- Faire le blanc (mesurer l'absorbance de la cuve et du solvant pour définir l'origine de l'absorbance)
- 3- Mesurer l'absorbance de différentes solutions de concentrations connues un soluté colorant la solution et répertorier ces données dans un tableau du style :

A	B
concentration	Absorbance
C_i (mol/L)	A
0	0,000
2,0E-05	0,220
4,0E-05	0,449
6,0E-05	0,657
8,0E-05	0,875
1,0E-04	1,095

- 4- Tracer la courbe d'étalonnage :



- 5- Mesurer à l'aide du spectrophotomètre l'absorbance de la solution dont il faut déterminer la concentration.
- 6- Lire la concentration correspondante sur le graphique.

Remarque : Si une solution est trop concentrée en espèce chimique colorante, donc trop foncée, la loi de Beer-Lambert n'est plus valable. Il faudra d'abord diluer les solutions avant d'en mesurer l'absorbance et donc tenir compte du facteur de dilution lorsqu'il faudra donner la valeur réelle de la concentration dans la solution initiale.

Exercice n°1

L'absorbance d'une solution S de permanganate de potassium de concentration molaire $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$ placée dans une cuve de largeur $l = 1,0 \text{ cm}$ est égale à 1,8 à la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$.

- 1- Donner si possible, la valeur de l'absorbance de la solution S mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$ dans une cuve de largeur $l' = 0,50 \text{ cm}$.
- 2- Donner si possible, la valeur de l'absorbance de la solution S mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$ dans une cuve de largeur $l = 1,0 \text{ cm}$.

$$1) A = \epsilon \times l \times C = 1,8$$

$$A' = \epsilon \times \frac{l}{2} \times C = 0,9$$

$$2) A = 1,8$$

Exercices du chapitre 2 : Dosage spectrophotométrique

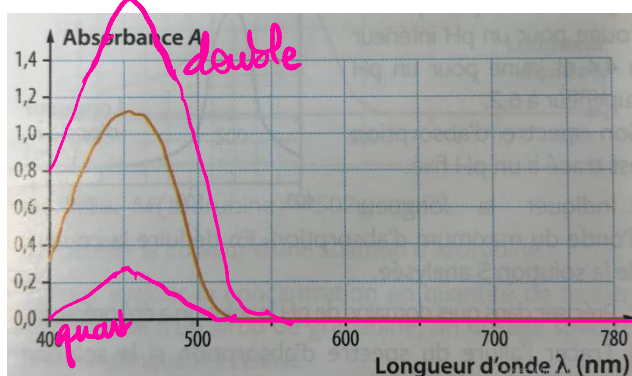
Exercice n°1

L'absorbance d'une solution S de permanganate de potassium de concentration molaire $C = 1,0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ placée dans une cuve de largeur $l = 1,0 \text{ cm}$ est égale à 1,8 à la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$.

- 1- Donner si possible, la valeur de l'absorbance de la solution S mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$ dans une cuve de largeur $l' = 0,50 \text{ cm}$.
- 2- Donner si possible, la valeur de l'absorbance de la solution S mesurée à la longueur d'onde $\lambda = 520 \text{ nm}$ dans une cuve de largeur $l = 1,0 \text{ cm}$.

Exercice n°2

Soit le spectre d'absorption de la tartazine :

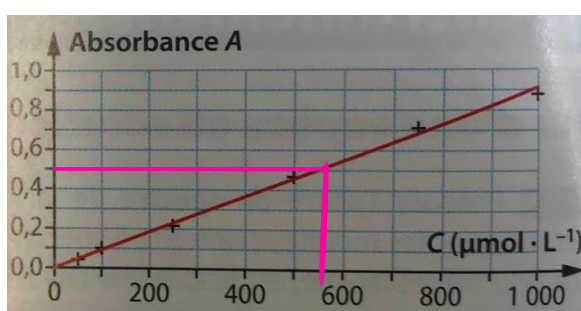


Tracer l'allure du spectre d'une solution de tartazine diluée 4 fois ; puis celle d'une solution réalisée dans une cuve de largeur double.

Indication : penser à la nature de la relation qui lie l'absorbance à la concentration d'une part et à la longueur de la cuve d'autre part.

Exercice n°3

Pour déterminer la concentration d'une solution colorée de chlorure de nickel, Paul mesure l'absorbance de solutions étalon de concentration connue (pour une longueur d'onde correspondant au maximum d'absorption) et trace la courbe d'étalonnage suivante :

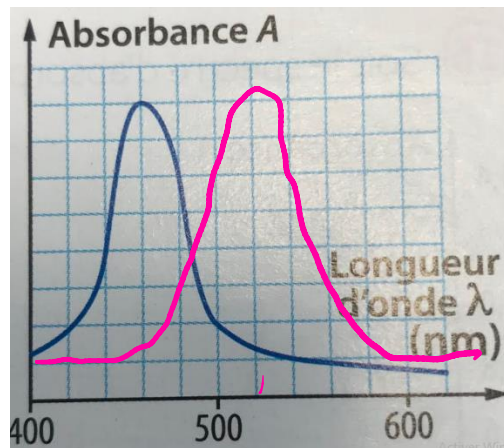


Après avoir dilué 100 fois la solution inconnue, il mesure dans les mêmes conditions expérimentales une absorbance égale à $A = 0,52$. Aider Paul à déterminer la concentration molaire de la solution.

$$C = 580 \text{ } \mu\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$$

Exercice n°4

L'hélianthine est une espèce chimique qui est rouge pour un pH inférieur à 4,4 et jaune pour un pH supérieur à 6,2. Son spectre d'absorption est tracé à un pH fixé :



1- Indiquer la longueur d'onde du maximum d'absorption. En déduire la couleur de la solution S analysée. *460 jaune orangé*

2- Préciser dans quel domaine de pH la solution a été préparée. *> 6,2*

3- Tracer l'allure du spectre d'absorption si la solution avait été préparée à $pH = 2$.

Exercice n°5

La longueur d'onde du maximum d'absorption d'une solution aqueuse de sulfate de cuivre de concentration molaire $C = 0,020 \text{ mol.L}^{-1}$ a pour valeur $\lambda = 805 \text{ nm}$. L'absorbance de cette solution est $A = 0,140$.

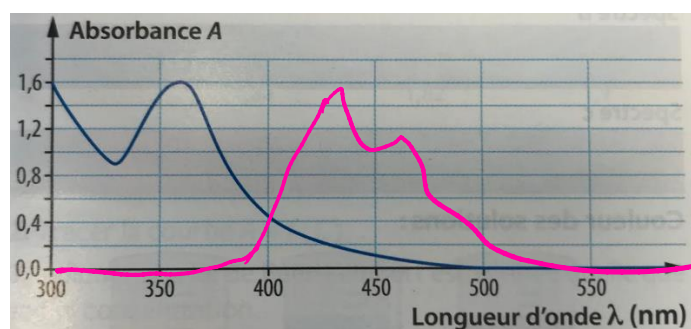
1- Définir la loi de Beer-Lambert. En déduire la valeur du coefficient de proportionnalité k et indiquer son unité. *$k = \frac{A}{C} = \frac{0,140}{0,020} = 7$*

2- Déterminer la valeur de l'absorbance d'une solution de sulfate de cuivre 5 fois plus concentrée. *$A = 0,7$*

3- Pour la mesure de l'absorbance de cette solution concentrée, indiquer à quelle longueur d'onde il faut se placer. *$\lambda = 805 \text{ nm}$*

Exercice n°6

Le spectre d'absorption d'une solution de diiode I_2 est donné ci après :



1- La solution de diiode est de couleur jaune orangé. Justifier cette couleur à l'aide du spectre d'absorption. *Absorbe les faibles longueurs d'onde*

2- Déterminer les étapes à suivre pour réaliser un dosage par étalonnage de cette

solution de diiode.

3- Justifier la nécessité de réaliser le zéro d'absorbance sur le spectrophotomètre avant de réaliser les mesures.

on observe un décalage de la courbe vers les UV.

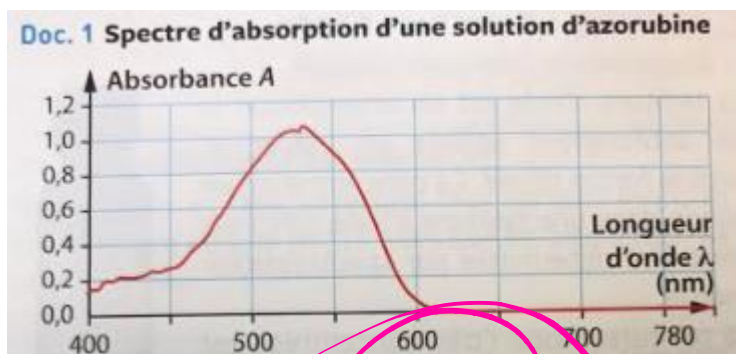
- 4- Indiquer l'allure de la courbe d'étalonnage.
- 5- Préciser la loi mise en évidence en ajoutant une condition sur les concentrations des solutions. *Loi de Beer LAMBERT*

Exercice n°7

$$A = k \times C$$

pour les solutions faiblement concentrées

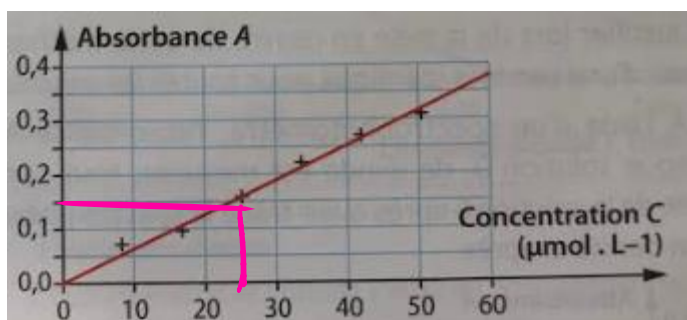
L'azoburine est un colorant alimentaire notamment présent dans les sirops. Une surconsommation pouvant provoquer une hyperactivité chez les enfants, la dose journalière admissible (DJA) est fixée à $4 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{jour}^{-1}$.



Donnée : $M(\text{azorubine}) = 502 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$

- 1- Donner la couleur d'une solution d'azorubine. *Rouge*
- 2- Pour évaluer la concentration molaire d'azorubine d'un sirop de grenadine, un dosage spectrophotométrique est réalisé. Indiquer à quelle longueur d'onde le spectrophotomètre doit être réglé. *540*
- 3- Rappeler les étapes d'un tel dosage.

On obtient ainsi la courbe d'étalonnage suivante :



L'absorbance du sirop étant trop élevée, il est nécessaire de diluer 5 fois. L'absorbance de cette solution est alors égale à $A_{\text{dilué}} = 0,15$.

- 4- Déterminer la concentration en quantité de matière $C_{\text{dilué}}$ en azorubine de la solution diluée puis la concentration molaire C_{sirop} du sirop non dilué.
- 5- Calculer combien de verres de 200 mL de ce sirop dilué 7 fois un enfant de masse $m = 30 \text{ kg}$ peut boire par jour sans dépasser le DJA.

120 mg/jour

$$36 \mu\text{mol} = 0,2 \times \frac{125}{7}$$

meses

Le même dosage est maintenant réalisé par 8 groupes d'étudiants, et ils trouvent les résultats suivants pour la valeur de l'absorbance de la solution diluée :

Groupe	1	2	3	4	5	6	7	8
$A_{\text{dilué}}$	0,12	0,17	0,15	0,20	0,14	0,13	0,18	0,17

- 6- Calculer la valeur moyenne de l'absorbance puis déterminer l'incertitude de mesure correspondante sachant que :

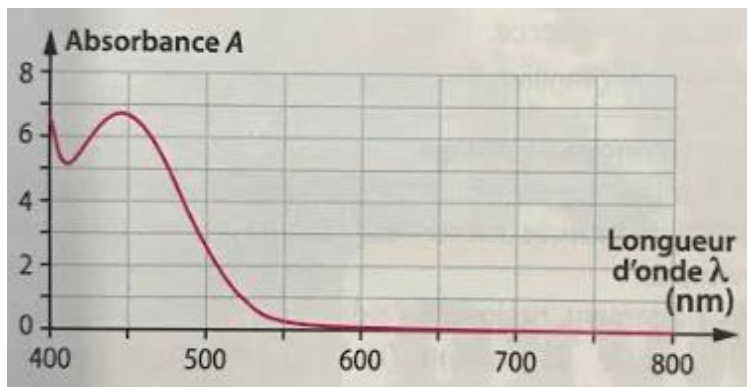
$$u(A) = \frac{S_{n-1}}{\sqrt{n}}$$

où n est le nombre de mesure et S_{n-1} est l'écart-type valant 0,03.

- 7- Exprimer correctement (dans une fourchette) le résultat de la solution diluée à partir des mesures de tous les étudiants.
8- Préciser si la valeur annoncée à la question 4 est conforme aux mesures des étudiants.

Exercice n°8

On donne le spectre d'absorption d'une solution orangée de dichromate de potassium de concentration $C_0 = 6,0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$.



L'absorbance A est mesurée pour différentes concentrations en ions dichromate $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ à la longueur d'onde $\lambda = 450 \text{ nm}$.

$C (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$2,0 \times 10^{-4}$	$4,0 \times 10^{-4}$	$8,0 \times 10^{-4}$
A	0,22	0,46	0,89
$C (\text{mol} \cdot \text{L}^{-1})$	$1,2 \times 10^{-3}$	$1,6 \times 10^{-3}$	$1,8 \times 10^{-3}$
A	1,33	1,82	1,9

- 1- Justifier le choix de la longueur d'onde à $\lambda = 450 \text{ nm}$.
2- Tracer la courbe $A = f(C)$.

- 3- Indiquer si la loi de Beer-Lambert est vérifiée quelle que soit la concentration.
- 4- Une solution de dichromate de potassium orangée de concentration C_1 inconnue est disponible. Après l'avoir diluée 10 fois, son absorbance est mesurée, elle est égale à $A_2 = 1,2$. Calculer la concentration C_2 de la solution diluée puis la concentration C_1 de la solution initiale.
- 5- Sachant que l'incertitude $u(C) = 0,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$, indiquer si la mesure est en accord avec la valeur théorique $C = 1,2 \times 10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$.